

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特許2006-515308

(P2006-515308A)

(43) 公表日 平成18年5月25日(2006.5.25)

(54) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

A 61 K 47/02 (2006.01)

A 61 K 47/02

4 C 0 7 6

A 61 K 9/10 (2006.01)

A 61 K 9/10 Z N M

4 C 0 8 3

A 61 K 9/107 (2006.01)

A 61 K 9/107

A 61 K 9/113 (2006.01)

A 61 K 9/113

A 61 K 47/04 (2006.01)

A 61 K 47/04

特許請求 承認請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-584852 (P2004-584852)  
 (66) (22) 出願日 平成15年11月3日 (2003.11.3)  
 (65) 優先文據出日 平成17年8月28日 (2005.8.28)  
 (66) 国際出願番号 PCT/US2003/034931  
 (67) 国際公開番号 W02004/080349  
 (67) 国際公開日 平成18年7月22日 (2004.7.22)  
 (31) 優先権主張番号 10/335,290  
 (32) 優先日 平成14年12月31日 (2002.12.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590066437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁護士 西木 真  
 (74) 代理人 100077517  
 弁護士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁護士 古賀 啓次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁護士 糸坂 英雄

最終頁に続く

(54) [発明の名称] 表面改質無機ナノ粒子を含むエマルジョン

(57) [要約]

本発明は、表面改質無機ナノ粒子を含むエマルジョンに関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

連続相の中に分散された約 100 ナノメートル未満の粒径を有する、表面改質無機ナノ粒子を多数含む連続液相；および

前記連続相の中に分散された分散液相を含む、エマルジョン。

## 【請求項 2】

前記個々のナノ粒子が、約 50 ナノメートル以下の粒径を有する、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 3】

前記個々のナノ粒子が、約 3 ナノメートル～約 50 ナノメートルの範囲の粒径を有する、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 4】

前記個々のナノ粒子が、約 20 ナノメートル以下の粒径を有する、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 5】

前記個々のナノ粒子が、約 3 ナノメートル～約 20 ナノメートルの範囲の粒径を有する、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 6】

前記個々のナノ粒子が、約 3 ナノメートル～約 10 ナノメートルの範囲の粒径を有する、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 7】

前記ナノ粒子が、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、バナジウム、セリア、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化スズ、アルミニウム／シリカ、およびそれらの組合せ、からなる群より選択される、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 8】

前記ナノ粒子が、疎水性基、親水性基、およびそれらの組合せ、からなる群より選択される表面基を含む、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 9】

前記ナノ粒子が、シラン、有機酸、有機塩基、およびそれらの組合せ、からなる群より選択される反応剤から誘導される表面基を含む、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 10】

前記ナノ粒子が、アルキルシラン、アリールシラン、アルコキシシラン、およびそれらの組合せ、からなる群より選択される反応剤から誘導されるオルガノシリル表面基を含む、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 11】

前記ナノ粒子が、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、およびそれらの組合せ、からなる群より選択される反応剤から誘導される表面基を含む、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 12】

前記連続相が、水、有機酸、アルコール、ケトン、アルデヒド、アミン、アミド、エステル、グリコール、エーテル、炭化水素、ハロ炭素、モノマー、オリゴマー、潤滑油、植物油、シリコンオイル、鉱物油およびホホバ油、重油、灯油、ガソリン、ディーゼル燃料、エチレングリコールのオリゴマー、アルキルおよびアリールニトロ化合物、部分フッ素化または完全フッ素化合物、ポリマー、ならびにそれらの組合せ、からなる群より選択される、請求項 1 に記載のエマルジョン。

## 【請求項 13】

前記分散相が、水、有機酸、アルコール、ケトン、アルデヒド、アミン、アミド、エステル、グリコール、エーテル、炭化水素、ハロ炭素、モノマー、オリゴマー、潤滑油、植物油、シリコンオイル、鉱物油およびホホバ油、重油、灯油、ガソリン、ディーゼル燃料、エチレングリコールのオリゴマー、アルキルおよびアリールニトロ化合物、部分フッ

素化または完全フッ素化合物、ポリマー、ならびにそれらの組合せ、からなる群より選択される、請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項14】

第2の連続相の内部に分散されている、請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項15】

界面活性剤を含まない、請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項16】

表面張力を低下させる化合物を含まない、請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項17】

前記連続相が、表面改質有機分子、有機ポリマー微小球、またはそれらの組合せ、をさ  
らに含む、請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項18】

前記連続相が水である、請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項19】

前記連続相が有機物質である、請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項20】

前記分散相が水である、請求項1に記載のエマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定化された液中液型分散体またはエマルジョンに関する。

【背景技術】

【0002】

従来のエマルジョンは、2相すなわち、分散相と連続相とからなっている。最も一般的  
なエマルジョンは、水と油の2つの液体だけからなっている。O/W型（水中油型）エマ  
ルジョンは、連続した水相の中に分散された油滴からなり、W/O型（油中水型）エマ  
ルジョンは油の中に分散された水滴からなる。多相エマルジョンを形成させることも可能で  
あって、たとえば、連続の油相の中の水滴そのものが、分散された油滴を含んでいるよう  
な場合である。乳化とは、剪断力を用いて、大きな液滴をより小さな液滴に分裂させるこ  
とからなる。典型的には、乳化剤を使用して、界面張力を低下させることによって、エマ  
ルジョンを安定化させる。連続相の粘度を高くすることによっても、エマルジョンの相分  
離を抑制することができる。

【発明の簡示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

1つの態様においては、本発明は、個々の粒径が約100ナノメートル未満の表面改質  
無機分子を含む連続液相と、分散液相とを含む、エマルジョンを提供する。

【0004】

別な実施態様においては、本発明のエマルジョンは界面活性剤を含まないか、または、  
表面張力を低下させる化合物を含まない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本発明のエマルジョンは、液中液型分散体である。連続相と分散相とを含むエマルジ  
ョンは、その組成物中に、有効量の表面改質ナノ粒子を組み入れることによって、維持され  
る。連続相—分散相の界面における表面張力を低下させなくても、その表面改質ナノ粒子  
がエマルジョンを安定化させる。

【0006】

また別な実施態様においては、本発明のエマルジョンは、本質的に、連続液相および分  
散液相、ならびにその連続相の中に組み入れた表面改質無機ナノ粒子からなる。

【0007】

本発明のエマルジョンは、従来から使用されている、界面活性剤、洗剤、タンパク質、および乳化剤、ならびに、その他の、表面張力を低下させることによってエマルジョンを安定化させるような化合物類を含んでいなくてもよい。本発明のエマルジョンは典型的には、一定の温度では、数日から数年は安定である。

[0008]

本発明のエマルジョンは、水中油型または油中水型エマルジョン（これらの用語は、当業者によって一般的に定義されているものである）であっても、あるいは多相エマルジョンであってもよい。多相エマルジョンの1例を挙げれば、連続油相の中の水中油型エマルジョン（分散相）であってもよいし、これとは逆の多相エマルジョンであってもよい。本発明の多相エマルジョンでは、別な分散相を含むそれぞれの相で、別なタイプの表面改質有機分子または有機ポリマー微小球が存在しているか、または存在させる必要がある。

[0009]

この表面改質ナノ粒子は、分散相と連続相との界面における表面張力を低下させることなく、エマルジョンを安定化させる。連続液相が分散相液滴の間から排出されるにつれて、表面改質ナノ粒子が、濃度を高めながら、分散相液滴の間に位置するようになる、という理論がたてられている。分散相液滴の間の表面改質ナノ粒子の濃度が高くなると、分散した液滴が互いに接触して合着することが助けられる。

[0010]

連続液相の例を挙げれば、水、有機溶媒たとえば、酸、アルコール、ケトン、アルデヒド、アミン、アミド、エステル、グリコール、エーテル、炭化水素、ハロ炭素、モノマー、オリゴマー、潤滑油、植物油（モノ、ジ、およびトリグリセリド）、シリコーンオイル、保潔オイル（たとえば、鉱油およびホホバ油）、重油、燃料（灯油、ガソリン、ディーゼル燃料を含む）、エチレングリコールのオリゴマー、アルキルおよびアリールニトロ化合物、部分フッ素化または完全フッ素化化合物、ならびにポリマーなどがある。

[0011]

本発明の安定化されたエマルジョンには、表面改質無機ナノ粒子が含まれる。その表面改質ナノ粒子は典型的には、独立した、会合していない（すなわち、アグリゲートしていない）ナノ粒子で、連続相全体に分散されていて、互いに不可逆的に会合しないのが好ましい。「会合する」という用語には、たとえば、共有結合すること、水素結合すること、静電引力、ロンドン力、および疎水性相互作用が含まれる。

[0012]

表面改質ナノ粒子を選択することによって、それと共に形成される組成物が、その組成物の所望の性質に支障をきたすような、粒子のアグロメレーションまたはアグリゲーションの程度にはならないようにする。その表面改質ナノ粒子は、連続相と共存しうる（compatible）ように選択する。

[0013]

表面改質ナノ粒子の連続相に対する共存性（compatibility、適合性）を評価するための1つの有用な方法には、表面改質ナノ粒子と連続相を組み合わせる段階と、その表面改質ナノ粒子がその連続層の中に溶解したように見えるかどうかを観察する段階とが含まれる。

[0014]

表面改質ナノ粒子の無機粒子成分の性質のために、表面改質粒子が実際に連続相の中に溶解することは助けられる、すなわち、表面改質ナノ粒子が連続層の中に分散されることは助けられるが、しかしながら、その表面基と連続相との共存性によって、表面改質ナノ粒子が連続相の中に溶解したかのように見える。表面改質ナノ粒子の径が大きくなるにつれて、その連続層の曇りも一般に強くなる。好適な表面改質ナノ粒子を選択して、連続相から粒子が沈降しないようにする。連続相と表面改質ナノ粒子の間の共存性を評価する次の段階では、その連続相の中に分散させる液体をさらに加えたときに、その組成物が安定なエマルジョンを形成するかどうか、を調べる。

[0015]

表面基と連続相の溶解パラメータを基準にして、適切な表面基を選択することもできる。表面基、またはその表面基を誘導するための反応剤が、連続相の溶解パラメータと類似の溶解パラメータを有しているのが好ましい。たとえば、連続相が疎水性である場合には、当業者ならば、各種の疎水性表面基の中から選択して、その疎水性連続相と共存しうような表面改質粒子を達成することが可能である。同様にして、連続相が親水性である場合には、当業者は、親水性の表面基から選択することができるし、また、その連続相がフルオロカーボンの場合ならば、当業者は、各種の共存しうる表面基の中から選択することができる。そのナノ粒子には、少なくとも2種の異なる表面基を与えることも可能であって、それらを組み合わせることによって、ナノ粒子が、連続相の溶解パラメータと類似の溶解パラメータを持つようにすることができる。表面改質ナノ粒子は、両親

性にはしない。

【0016】

その表面基は、統計的に平均化され、ランダムに表面改質された粒子を与えるように、選択するのがよい。

【0017】

表面基は、その後で、アグリゲーションを起こすことなく連続相の中に分散させることができるような表面改質ナノ粒子を与えるのに充分な量で、粒子の表面上に存在させる。表面基は、ナノ粒子の表面上に、単分子層、好ましくは連続の単分子層を形成させるのに充分な量で存在させるのが好ましい。

【0018】

表面改質基は、表面改質剤から誘導することができる。戦略的には、表面改質剤は式A-Bで表すことができ、ここでA基は、粒子の表面に結合することが可能であり、そしてB基は、共存化基 (compatibilizing group) であって、その基は、連続相の成分とは反応性があっても、反応性がなくてもよい。共存化基を選択して、その粒子の、極性をより高くしたり、極性をより低くしたり、あるいはより非極性にしたることができる。

【0019】

表面改質剤の好適なタイプとしては、たとえばシラン、有機酸、有機塩基、およびアルコールなどが挙げられる。

【0020】

特に有用な表面改質剤としては、シランを挙げるることができる。有用なシランの例を挙げれば、オルガノシラン、たとえば、アルキルクロロシラン、アルコキシシランたとえば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクタルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、n-オクタルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ポリトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリオキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ(1-プロトキシ)シラン、ビニルトリス(イソプロトキシ)シラン、ビニルトリス(イソプロペノキシ)シランおよびビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン; トリアルコキシアリールシラン; イソオクタルトリエトキシシラン; N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエチルカルバマート; N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエチルカルバマート; シラン官能性(メタ)アクリレート、たとえば、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-

(メタクリロイルオキシ) プロピルジメチルエトキシシラン、3- (メタクリロイルオキシ) メチルトリエトキシシラン、3- (メタクリロイルオキシ) メチルトリメトキシシラン、3- (メタクリロイルオキシ) プロピルジメチルエトキシシラン、3- (メタクリロイルオキシ) プロベニルトリメトキシシラン、および3- (メタクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン; ポリジアルキルシロキサンたとえば、ポリジメチルシロキサン、アリアルシランたとえば、置換および非置換のアリアルシラン、アルキルシランたとえば、置換および非置換のアルキルシランたとえば、メトキシおよびヒドロキシ置換したアルキルシラン、ならびにそれらの組合せなどがある。

[0021]

シラン官能性 (メタ) アクリレートを使用してシリカを表面改質する方法は、たとえば、米国特許第4, 491, 508号明細書および米国特許第4, 455, 205号明細書 (オルセン (Olsen) ら); 米国特許第4, 478, 876号明細書および米国特許第4, 486, 504号明細書 (チャン (Chung) ); ならびに米国特許第5, 258, 225号明細書 (カツァムベリス (Katsamberis) ) などに記載されている。

[0022]

有用な有機表面改質剤としては、たとえば、炭素のオキシ酸 (たとえばカルボン酸)、硫黄およびリンのオキシ酸、ならびにそれらの組合せが挙げられる。

[0023]

カルボン酸官能基を有する極性の表面改質剤の代表例を挙げれば、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOH}$  (以後、MEBAと呼ぶ)、および $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$ の化学構造を有する2- (2-メトキシエトキシ) 酢酸 (以後MEBAと呼ぶ)、およびモノ (ポリエチレングリコール) スクシネートなどがある。

[0024]

カルボン酸官能基を有する非極性表面改質剤の代表例としては、オクタン酸、ドデカン酸、およびオレイン酸が挙げられる。

[0025]

好適なリン含有酸の例としては、ホスホン酸たとえば、オクチルホスホン酸、ラウリルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、およびオクタデシルホスホン酸が挙げられる。

[0026]

有用な有機基表面改質剤としては、たとえば、アルキルアミンたとえば、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、およびオクタデシルアミンが挙げられる。

[0027]

その他有用な非シラン系の表面改質剤の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ペーターカルボキシエチルアクリレート、モノ-2- (メタクリロイルオキシエチル) スクシネート、およびそれらの組合せが挙げられる。極性とナノ粒子に対する反応性との両方を付与するのに有用な表面改質剤は、モノ (メタクリロイルオキシポリエチレングリコール) スクシネートである。

[0028]

好適な表面改質アルコールの例を挙げれば、たとえば、脂肪族アルコールたとえば、オクタデシル、ドデシル、ラウリルおよびフルフルアルコール、脂環式アルコールたとえば、シクロヘキサノール、および芳香族アルコールたとえば、フェノールおよびベンジルアルコール、ならびにそれらの組合せなどがある。

[0029]

連続的に、芳香族環を含むエポキシ樹脂が含まれている場合には、有用な表面改質基として芳香族環を挙げることができる。エポキシ樹脂組成物に対して特に好適な表面改質基の例は、米国特許第5, 648, 407号明細書 (ゲッツ (Goetz) ら) に記載されている。

[0030]

10

39

40

50

各種の方法が、ナノ粒子の表面を変性させるために使用可能であるが、たとえば、(たとえば、粉体またはコロイド状の分散体の形態の)ナノ粒子に表面改質剤を添加する工程と、表面改質剤をそのナノ粒子と反応させる工程とが含まれる。その他有用な表面改質プロセスは、たとえば、米国特許第2,801,185号明細書(イラー(Iller))および米国特許第4,522,958号明細書(ダス(Das))に記載がある。

[0031]

ナノ粒子は無機物である。好適な無機ナノ粒子の例を挙げれば、シリカ、および金属酸化物ナノ粒子たとえば、ジルコニア、チタニア、セリア、アルミナ、酸化鉄、バナジウム、酸化アンチモン、酸化スズ、アルミナ/シリカ、それらの組合せなどがある。そのナノ粒子の平均粒径は、約100nm:約50nm以下;約3nm~約50nm:約3nm~約20nm:または約3nm~約10nmである。本発明のエマルジョンにおいて使用されるナノ粒子は、典型的にはアグリゲートしていない。ナノ粒子がアグリゲートしているような場合には、アグリゲートした粒子の最大断面寸法を、本明細書の好ましいとする範囲内に入るようにする。

[0032]

有用な表面改質ジルコニアナノ粒子には、その粒子の表面上に吸着された有機酸たとえばオレイン酸およびアクリル酸が含まれる。

[0033]

有用な表面改質シリカナノ粒子には、シラン表面改質剤を用いて表面改質したシリカナノ粒子が含まれるが、そのような表面改質剤の例を挙げれば、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -オクタトリメトキシシラン、イソオクタトリメトキシシラン、およびそれらの組合せがある。シリカナノ粒子は、各種の表面改質剤を用いて処理することができるが、そのようなものとしては、たとえばアルコール、オルガノシランたとえば、アルキルトリクロロシラン、トリアルコキシシリールシラン、トリアルコキシ(アルキル)シラン、およびそれらの組合せ、ならびにオルガノチタネートおよびそれらの混合物が挙げられる。

[0034]

ナノ粒子は、コロイド状分散体の形態をとっていてもよい。市販されている未変性のシリカ出発原料の有用なものの例としては、ナノサイズのコロイド状シリカで、イリノイ州ネーパービル(Naperville, IL)のナルコ・ケミカル・カンパニー(Nalco Chemical Co.)から入手可能な製品の、ナルコ(NALCO)1040、1050、1060、2326、2327、および2329コロイド状シリカが挙げられる。

[0035]

有用な金属酸化物のコロイド状分散体としては、コロイド状酸化ジルコニウム(その好適な例は、米国特許第5,037,579号明細書に記載されている)、およびコロイド状酸化チタン(その有用な例は、PCT国際特許公開第00/06495号パンフレット、発明の名称「ナノサイズ・メタル・オキシド・パーティクルズ・フォー・アパードユーシング・トランスパレント・メタル・オキシド・コロイズ・セラマーズ(Nanosize Metal Oxide Particles for Producing Transparent Metal Oxide Colloids and Ceramers)」(アーニー(Arney)ら、1998年7月30日出願)に記載されている)などが挙げられる。

[0036]

本発明のエマルジョンには、連続液相の中に分散された分散液相が含まれる。その分散液相には、1種または複数の凝和性または可溶性の液体が含まれ、それが連続液相の中に分散されている。好適な分散液相を挙げれば、水および、先に連続相として使用できるとして挙げたすべての有機原料がある。

[0037]

それぞれの相にはさらに、所望の効果を得るための、たとえば、塩、反応剤、染料、難燃剤など、その他の溶解された化合物もしくは可溶性化合物または成分が含まれていてもよい。

[0038]

本発明のエマルジョンにはさらに、表面改質無機ナノ粒子と組み合わせ、表面改質有機分子および有機ポリマー微小球が含まれていてもよい。表面改質有機分子および有機ポリマー微小球については、米国特許出願第10/335,495号明細書（代理人整理番号第58311US002号、出願2002年12月31日）に記載がある。

[0039]

本発明のエマルジョンは通常、複数の相をブレンド、混合することによって得られる。<sup>19</sup> 本発明のエマルジョンを製造するためのまた別な方法としては、表面改質有機分子または有機ポリマー微小球またはそれらの組合せを、連続相（または、多相エマルジョンの場合には、他の相）とブレンドし、次いで攪拌しながら分散相を添加する方法もある。

[0040]

本発明のエマルジョンは、食品、化粧品、医薬品などにおいて有用である。

[0041]

以下の実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。

[実施例]

[0042]

特に断らない限り、すべての溶媒と反応剤は、ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee, WI）のアルドリッチ・ケミカル・カンパニー（Aldrich Chemical Company）から入手したものである。特に断らない限り、すべてのパーセントと量は、重量基準である。

[0043]

ポリ（アルキレンオキシド）置換シリカナノ粒子（シリカー1230）の調製

100gのナルコ（Nalco）2326コロイド状シリカ（ナルコ・ケミカル・カンパニー（Nalco Chemical Co.）から入手可能）、100gの水、および19.82gのガンマーポリ（アルキレンオキシド）プロピルトリメトキシシラン（ニューヨーク州エンディコット（Endicott, NY）のOSi・スペシャルティズ・インコーポレーテッド（OSi Specialties Inc.）から、商品名シルケスト（SILQUEST）A-1230として得られるもの）との混合物を密封したガラス容器に入れ、加熱炉の中で80℃で18時間加熱した。その生成物を、さらに精製することなく使用した。<sup>30</sup>

[0044]

イソオクチル置換シリカナノ粒子（i-C<sub>8</sub>-シリカ）の調製

イソオクチル置換シリカナノ粒子を、米国特許第6,586,483号明細書（コルプ（Kob）ら）の、表面改質ナノ粒子を調製するための記載に従って調製した。

[0045]

実施例1

ねじ蓋付きガラスバイアルの中に、1mLのフルオリナート（FLUORINERT）<sup>40</sup> FC-75と、1mLのi-C<sub>8</sub>-シリカとトルエンの2%混合物を加え、15秒間そのバイアルを手で激しく振盪することにより、トルエンとフルオロカーボン（フルオリナート（FLUORINERT）FC-75、ミネソタ州セントポール（St. Paul, MN）の3M・カンパニー（3M Company）から入手可能）とのエマルジョンを調製した。そのエマルジョンには、50容積パーセント未満のトルエンしか含まれないが、それは、そのエマルジョン相から、均質なトルエン相が分離することによって確かめられた。

[0046]

実施例2

主として、自体水の中に乳化されているトルエン中に水が分散されたエマルジョンを含<sup>50</sup>



ひ多相エマルジョンを調製したが、それには、5 g の 0.5 % i-C<sub>8</sub>-シリカ (トルエン中) と 5 g の 1.5 % シリカ-1230 (水中) との混合物をバイアル中で組み合わせることによって、調製した。その混合物を、5/8 インチ筒状組立粉砕用ヘッドインベラを取り付けたシルバソン (Silver son) モデル L2 R ミキサー (マサチューセッツ州イースト・ロングメドウ (East Longmeadow, MA) のシルバソン・マシンズ・インコーポレーテッド (Silver son Machines Inc.) から入手可能) を用いて 5 分間攪拌することにより、曇りのある液体を得た。その液体を光学顕微鏡で調べると、圧倒的に「水中トルエン中水 (water-in-toluene-in-water)」型の多相エマルジョンが形成されていることがわかった。

10

【0047】

#### 実施例 3

主として、自体トルエンの中に乳化されている水中にトルエンが分散されたエマルジョンを含む多相エマルジョンを調製したが、それには、5 g の 1.5 % i-C<sub>8</sub>-シリカ (トルエン中) と 5 g の 0.5 % シリカ-1230 (水中) との混合物をバイアル中で組み合わせることによって、調製した。その混合物を、5/8 インチ筒状組立粉砕用ヘッドインベラを取り付けたシルバソン (Silver son) モデル L2 R ミキサー (シルバソン・マシンズ・インコーポレーテッド (Silver son Machines Inc.) から入手可能) を用いて 5 分間攪拌することにより、曇りのある液体を得た。その液体を光学顕微鏡で調べると、圧倒的に「トルエン中水中トルエン (toluene-in-water-in-toluene)」型の多相エマルジョンが形成されていることがわかった。

20

【0048】

#### 実施例 4

主として、自体水中に乳化されたトルエン中にフルオロカーボン (フルオリナート (FLUORINERT) FC-75) が分散されたエマルジョンを含む多相エマルジョンを調製したが、それには、1 g のフルオロカーボン (フルオリナート (FLUORINERT) FC-75、5 g の 1.5 % シリカ-1230 (水中) および 4 g の 0.5 % i-C<sub>8</sub>-シリカ混合物 (トルエン中) の混合物をバイアル中で組み合わせた。その混合物を、5/8 インチ筒状組立粉砕用ヘッドインベラを取り付けたシルバソン (Silver son) モデル L2 R ミキサー (シルバソン・マシンズ・インコーポレーテッド (Silver son Machines Inc.) から入手可能) を用いて 5 分間攪拌することにより、曇りのある液体を得た。その液体を光学顕微鏡で調べると、圧倒的に「水中トルエン中フルオリナート (FLUORINERT) FC-75」型の多相エマルジョンが形成されていることがわかった。

30

【0049】

本発明の予測可能な修正と変更は、本発明の範囲と精神から逸脱することなく、当業者には明らかであろう。説明を目的として本明細書において記述された実施態様に、本発明が限定されるべきではない。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 03/34931

Classification of documents CONSEQUENCES TO THE SEARCH		
Category	Classification of documents, with the location, where appropriate, of the relevant passages	Page or pages
Y	EP 0 992 233 A (BEIERSDORF AG) 12 April 2000 (2000-04-12) page 6; claim 5 -----	17
A	EP 0 987 085 A (BEIERSDORF AG) 22 March 2000 (2000-03-22) the whole document -----	1-20
A	WO 01/05324 A (CHAMIE CHIMS JEAN YVES ; RHONE-POULENC CHIMIE (FR)) 15 November 2001 (2001-11-15) the whole document -----	1-20
A	WO 02/062881 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 15 August 2002 (2002-08-15) claims 1-16 -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 83/34931

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02095046	A 10-07-2002	FR 2819406 A1 EP 1353641 A1 WO 02095046 A1 US 2004067268 A1	19-07-2002 22-10-2003 18-07-2002 08-04-2004
WO 9842301	A 01-10-1998	AT 218058 T AT 233089 T DE 59804248 D1 DE 59807315 D1 WO 9842300 A1 WO 9842301 A1 EP 0909802 A1 EP 0909803 A1 ES 2178187 T3 ES 2191307 T3 JP 2001518111 T JP 2001518112 T US 2002127191 A1 US 2003071184 A1 US 2002018789 A1 US 5440399 A1	15-06-2002 15-03-2003 04-07-2002 03-04-2003 01-10-1998 01-10-1998 12-01-2000 12-01-2000 16-12-2002 01-09-2003 09-10-2001 09-10-2001 12-09-2002 23-01-2003 14-02-2002 27-06-2002
WO 9842300	A 01-10-1998	AT 218058 T AT 233089 T DE 59804248 D1 DE 59807315 D1 WO 9842300 A1 WO 9842301 A1 EP 0909802 A1 EP 0909803 A1 ES 2178187 T3 ES 2191307 T3 JP 2001518111 T JP 2001518112 T US 2002127191 A1 US 2003071184 A1 US 2002018789 A1 US 5440399 A1	15-06-2002 15-03-2003 04-07-2002 03-04-2003 01-10-1998 01-10-1998 12-01-2000 12-01-2000 16-12-2002 01-09-2003 09-10-2001 09-10-2001 12-09-2002 23-01-2003 14-02-2002 27-06-2002
EP 0992233	A 12-04-2000	DE 19842786 A1 EP 0992233 A2 JP 2000095633 A US 2003165352 A1 US 2002058061 A1	23-03-2000 12-04-2000 04-04-2000 04-09-2003 16-05-2002
EP 0907005	A 22-03-2000	DE 19842732 A1 EP 0907005 A2 JP 2000095636 A US 2002160030 A1 US 2002022907 A1	23-03-2000 22-03-2000 04-04-2000 31-10-2002 21-02-2002
WO 0185324	A 15-11-2001	FR 2008704 A1 AR 5851901 A BR 0118714 A CA 2408123 A1 CN 1438917 T EP 1283744 A1 WO 0185324 A1	16-11-2001 26-11-2001 11-02-2003 15-11-2001 27-08-2003 19-02-2003 25-11-2001

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

International Application No.  
 PCT/US 03/34931

Parent document cited in search report	Publication type	Publication date	Parent family member(s)	Publication date
NO 0185324	A		US 2004029978 A1	12-02-2004
NO 02962881	A	15-08-2002	US 2002128336 A1	12-09-2002
			EP 6116725 A	23-10-2003
			EP 1358254 A2	06-11-2003
			TH 548301 B	21-09-2003
			NO 02962881 A2	15-08-2002

## フロントページの続き

(51)Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K	47/06	(2006.01)	A 6 1 K	47/06
A 6 1 K	8/04	(2006.01)	A 6 1 K	8/04
A 6 1 K	8/06	(2006.01)	A 6 1 K	8/06
A 6 1 K	8/19	(2006.01)	A 6 1 K	8/19
A 6 1 K	8/25	(2006.01)	A 6 1 K	8/25
A 6 1 K	8/29	(2006.01)	A 6 1 K	8/29
A 6 1 K	8/26	(2006.01)	A 6 1 K	8/26
A 6 1 K	8/28	(2006.01)	A 6 1 K	8/28
A 6 1 K	8/31	(2006.01)	A 6 1 K	8/31
A 6 1 K	8/30	(2006.01)	A 6 1 K	8/30

(81)指定国

AP(BB,CH,CM,KE,LS,MW,MZ,SD,SI,SZ,TZ,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,ML,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GM,ML,MR,NE,SN,TD,YG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LX,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 バラン、ジミー アール、ジュニア

アメリカ合衆国、ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール、ポスト オフィス  
ボックス 3 3 4 2 7

Fターム(参考) 4C076 A436 A437 A438 B031 D021 D029 D034 D035 EE27 FF11

FF12 FF16 FF36 FF43 GG41

4C083 A8171 A8172 AC092 B025 CC01 D023 D027 D028 D031 D034

D039 EE01 FF01 FF05

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成18年12月21日(2006.12.21)

【公表番号】特表2006-515308(P2006-515308A)

【公表日】平成18年5月25日(2006.5.25)

【年次号数】公開・登録公報2006-020

【出願番号】特願2004-564852(P2004-564852)

【国際特許分類】

A 6 1 K	47/02	(2006.01)
A 6 1 K	9/10	(2006.01)
A 6 1 K	9/107	(2006.01)
A 6 1 K	9/113	(2006.01)
A 6 1 K	47/04	(2006.01)
A 6 1 K	47/06	(2006.01)
A 6 1 K	8/04	(2006.01)
A 6 1 K	8/06	(2006.01)
A 6 1 K	8/19	(2006.01)
A 6 1 K	8/25	(2006.01)
A 6 1 K	8/29	(2006.01)
A 6 1 K	8/26	(2006.01)
A 6 1 K	8/28	(2006.01)
A 6 1 K	8/31	(2006.01)
A 6 1 K	8/30	(2006.01)

【F I】

A 6 1 K	47/02	
A 6 1 K	9/10	Z N M
A 6 1 K	9/107	
A 6 1 K	9/113	
A 6 1 K	47/04	
A 6 1 K	47/06	
A 6 1 K	8/04	
A 6 1 K	8/06	
A 6 1 K	8/19	
A 6 1 K	8/25	
A 6 1 K	8/29	
A 6 1 K	8/26	
A 6 1 K	8/28	
A 6 1 K	8/31	
A 6 1 K	8/30	

【手続補正書】

【提出日】平成18年11月1日(2006.11.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

連続相中に分散された約100ナノメートル未満の粒径を有する、表面改質無機ナノ粒子を多数含む連続液相；および  
前記連続相中に分散された分散液相を含む、エマルジョン。